

УДК 543.42

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-АЭС) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ПРИМЕСЕЙ В СТЕКЛЕ

Аналитическая методика

Jobin Yvon S.A.S., Horiba Group, Longjumeau, France

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

Рассмотрены технические спецификации, способы пробоподготовки и выбора аналитических линий для определения основных компонентов и примесей в стекле и сырье для его изготовления.

Ключевые слова: стекло, основные компоненты, примеси

Введение

Производство стекла требует определять содержание не только основных компонентов и примесей в стекле, но также и в исходных материалах – таких, как песок, сода, борная кислота, а также окись алюминия. Эти материалы поступают на анализ в твердой и жидкой форме. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) наиболее полно отвечает всем возможным требованиям, обеспечивая многоэлементный анализ с высокой точностью и воспроизводимостью. Определение различных концентраций по 10 элементам в одной пробе занимает не более 2 минут.

Принципы измерения и используемая техника

Элементный анализ проб проводили с использованием метода ИСП-АЭС. Растворы проб распыляли в аргонную плазму, в которой вещество проб распадалось на атомы и ионы, спектральное излучение которых измеряли на характеристических длинах волн и использовали для количественного анализа после градуировки по стандартным образцам.

Выбор длин волн

Выбор длин волн для определенной матрицы (основных компонентов пробы) можно сделать,

используя функцию профилирования, либо специальную программу Win-IMAGE, которая обеспечивает быстрый полуколичественный анализ с использованием спектральных линий различной интенсивности. Имеется возможность суперпозиции модельных спектров для выявления наложения линий основных компонентов на линии аналитов.

Пробоподготовка

Существует два основных метода переведения в раствор проб стекла, описание которых приведено ниже.

Кислотное растворение

1 г пробы растворяют в смеси HF/HNO₃/HCl, затем в раствор добавляют сильный окислитель (хлорную кислоту или перекись водорода). Раствор доводят до объема 250 мл 5% -ной соляной кислотой.

При использовании микроволновой пробоподготовки, время растворения занимает около 40 мин.

Сплавление со щелочью

0,2 г пробы сплавляют с 2 г тетрабората лития при 1100°C в течение 15 мин. Проводят сплавление в тигле из стеклоуглерода. Полученный королек растворяют в стакане на 150 мл с 20 мл

соляной кислоты при нагревании и переводят количественно в мерную колбу на 500 мл. Доводят до метки деионизованной водой.

Подготовка стандартных образцов (СО)

Стандартные образцы подготавливают аналогично пробам. Рекомендуется использовать твердые стандартные образцы стекла (не менее 4-х) с

различной навеской. С целью повышения точности определения основных элементов (Na, Ca, B and Si) используют Li как внутренний стандарт.

Технические спецификации

Анализ проводят на последовательном спектрометре JY 2000-2 производства HORIBA Jobin Yvon при условиях, приведенных ниже:

Оптическая схема	Черни-Турнера
Фокусное расстояние	0,64 м
Терморегуляция оптики	Есть
Продувка азотом	Есть
Входная щель	20 мкм
Выходная щель	50 мкм
Спектральный порядок	Первый
Решетка	2400 штрихов/мм
Генератор	Твердотельный, 40,68 МГц, 1000 Вт
Наблюдение плазмы	Радиальное
Расход плазмообразующего газа	13 л/мин
Расход оболочечного газа	0,2 л/мин
Подача пробы	1 мл/мин
Распылитель	Стеклянный концентрический
Распылительная камера	Стеклянная циклоническая
Диаметр трубки инжектора	3,0 мм
Используемые длины волн (нм) по элементам:	Al 308,215; B 208,959; Ba 455,403; Ca 317,933; Fe 259,940; K 766,490; Li 670,784; Mg 279,806; Na 589,592; Pb 220,353; S 180,676; Si 288,158; Ti 337,280; Zn 213,856; Zr 343,823.

Полуколичественный анализ

Специализированная программа позволяет определять содержание 36 элементов за 3 мин. Основная задача – быстро узнать, какие элементы содержатся в пробе, однако отклонение от истинного значения, как правило, не превышает 10% отн.

Результаты приведены в табл. 1 в процентах, в пересчете на оксиды.

Таблица 1

Результаты полуколичественного анализа стекла

Оксид	Введено, % мас.	Найдено, % мас.
B ₂ O ₃	12,8	13,2
SiO ₂	79,1	79,8
Fe ₂ O ₃	0,029	0,035
ZrO ₂	0,034	0,022
Al ₂ O ₃	2,5	2,55
Na ₂ O	4,80	4,44
K ₂ O	0,62	0,58

Воспроизводимость анализа

Среднеквадратическое отклонение рассчитывали после полной градуировки по 4-м стандартным растворам (табл. 2).

Таблица 2

Результаты параллельных определений

Оксид	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	СКО, %
B ₂ O ₃	12,8	12,72	0,33
SiO ₂	79,1	78,9	0,27
Fe ₂ O ₃	0,029	0,028	0,0003
ZrO ₂	0,034	0,0325	0,0003
Al ₂ O ₃	2,50	2,52	0,03
Na ₂ O	4,80	4,75	0,03
K ₂ O	0,62	0,59	0,03

Применение внутреннего стандарта

Литий использовали в качестве внутреннего стандарта только для определения CaO, Al₂O₃, Na₂O and K₂O (табл. 3). Кремний не определяли.

так как при растворении с использованием HF он улетучивается в виде фторида начиная с 55°C.

Таблица 3
Результаты параллельных определений с внутренним стандартом

Оксид	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	СКО, %
P ₂ O ₅	0,6	0,54	0,01
ZnO	2	2,12	0,03
PbO	2,5	2,45	0,02
Fe ₂ O ₃	2	1,92	0,015
CaO	260	264	1,2
TiO ₂	0,5	0,52	0,004
ZrO ₂	0,2	0,19	0,001
Al ₂ O ₃	150	150,9	0,6
Na ₂ O	212	216	1,5
K ₂ O	80	82	0,27

* * * * *

INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (ICP-OES) ANALYSIS OF MAJOR COMPONENTS AND MICROELEMENTS IN GLASS

Technical specifications, sampling procedures and choice of the analytical lines are discussed for the analysis of major components and microelements in glass and raw materials.

Keywords: glass, major components, microelements

Выводы

Приведенные выше результаты показывают прекрасное соответствие с ожидаемыми значениями по всем элементам – не только основным компонентам, но и примесям. Использование внутреннего стандарта компенсирует различия в вязкости между пробами и стандартными образцами. Определение 10 элементов в пробе выполняется за время менее 2 минут, причем достигаемые пределы обнаружения более чем достаточны для обычного анализа стекла. Рассмотрено применение кислотного разложения наряду со щелочным плавлением, которое удовлетворяет требованию единой процедуры пробоподготовки для полного анализа пробы. Для снижения пределов обнаружения можно использовать кислотное разложение с плавиковой кислотой.